Über ein neues lineares Benzo-dipicolin, das 2,6-Dimethyl-1,5-anthrazolin

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

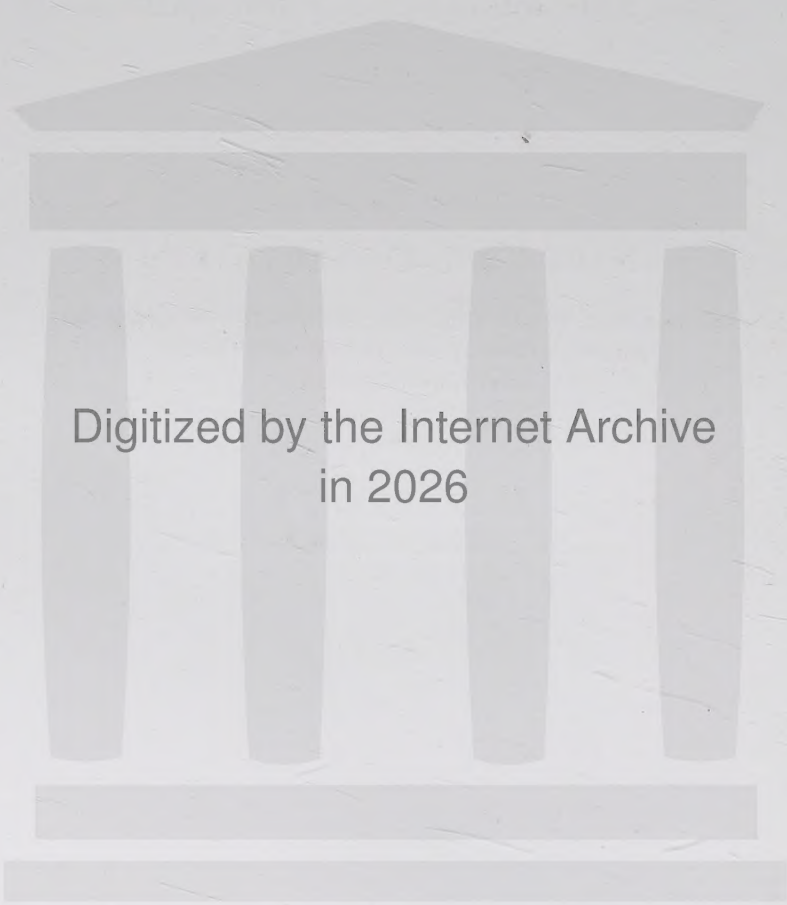
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

FRITZ BRANDT

aus Le Locle und La Chaux-de-Milieu
(Neuchâtel)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1944


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546712_0122

Über ein neues lineares Benzo-dipicolin, das 2,6-Dimethyl-1,5-anthrazolin

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

FRITZ BRANDT

aus Le Locle und La Chaux-de-Milieu
(Neuchâtel)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1944

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *P. Ruggli* und Dr. *H. Erlenmeyer*.

Basel, den 4. Juli 1944.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Prof. Dr. *Ed. Handschin*,
Dekan.

Herrn *Fritz Brandt* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 4. Juli 1944 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 4. Juli 1944 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Synthèses d'une nouvelle benzo-dipicoline et d'autres dérivés de l'anthrazoline-1,5

kann eingesehen oder entliehen werden:

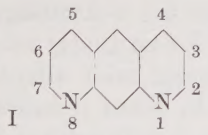
1. im Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXVII, Fasciculus Secundus, 1944.

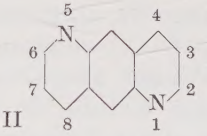
Über ein neues lineares Benzo-dipicolin, das 2,6-Dimethyl-1,5-anthrazolin.

Vor fünf Jahren hat der eine von uns gemeinsam mit *P. Hindermann* und *H. Frey*[1]) zum erstenmal ein lineares Benzo-dipicolin und durch Abbau der Seitenketten das Benzo-dipyridin (I) mit Stickstoffatomen in 1,8-Stellung dargestellt, nachdem wir vorher eine Reihe von Derivaten dieses tricyclischen Ringsystems beschrieben hatten[2]). Die lineare Verknüpfung der Ringe war durch passende Wahl des Ausgangsmaterials (4,6-Diamino-isophtalaldehyd, 4,6-Dinitro-m-phenylen-dipropionsäure-ester, 4,6-Diamino-1,3-diacetylbenzol, 4,6-Dinitro-1,3-xylylen-di-chlormalonester) gewährleistet. So wurde z. B. der 4,6-Diamino-isophtalaldehyd mit 2 Mol Acetessigester beidseitig zum Ring kondensiert, worauf die Carboxylgruppen abgebaut wurden. Anschliessend liessen sich auch die Methylgruppen eliminieren, so dass das eigentliche „Doppelchinolin" (I) als Grundkörper erhalten wurde. In der neuen Nomenklatur ist dieses lineare Benzo-dipyridin als 1,8-Anthrazolin zu bezeichnen.

Die lineare Verknüpfung dreier heterocyclischer Sechsringe stösst bekanntlich oft auf Schwierigkeiten, weil „freiwillige" Ringschlüsse immer die angulare Kondensation bevorzugen. Dies zeigt sich deutlich bei der „verdoppelten" Chinolinsynthese nach *Skraup*, indem aus den drei Phenylendiaminen nur die angular gebauten (phenanthrenartigen) Phenanthroline entstehen.



I



II

Bei der Fortführung unserer Arbeiten wurde im Einvernehmen mit der Redaktion des *Beilstein*-Handbuches eine kurze und eindeutige Nomenklatur aufgestellt[3]), nach der — analog den Phenanthrolinen — die vom Anthracengerüst abgeleiteten Diaza-anthracene I und II kurz als 1,8-Anthrazolin (I) und 1,5-Anthrazolin (II) bezeichnet werden.

---

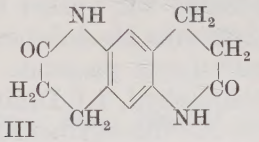
[1]) *P. Ruggli, P. Hindermann* und *H. Frey*, Helv. **21**, 1066 (1938).

[2]) *P. Ruggli* und *A. Staub*, Helv. **19**, 439 (1936); *P. Ruggli* und *P. Hindermann*, Helv. **20**, 272 (1937); *P. Ruggli* und *H. Reichwein*, Helv. **20**, 905 (1937); *P. Ruggli* und *A. Staub*, Helv. **20**, 918 (1937).

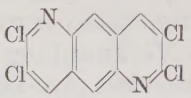
[3]) Sie wurde in den Grundzügen von *P. Ruggli* und *E. Preiswerk*, Helv. **22**, 478 (1939), wiedergegeben.

Diese Benennung ist vor der gleichfalls korrekten als 1,8- und 1,5-Diaza-anthracen zu bevorzugen, namentlich wenn weitere bezifferte Substituenten voranzustellen sind.

Mit Derivaten des noch unbekannten 1,5-Anthrazolins (II) beschäftigt sich die vorliegende Arbeit. Die Synthesen sind hier schwieriger, weil man in diesem zentrosymmetrischen System zwei Stickstoffatome — die ja meist als Nitrogruppen eingeführt werden — in p-Stellung bringen muss, was mehr Stufen erfordert. Der erste Vorstoss in dieser Reihe wurde von *P. Ruggli* und *E. Preiswerk*[1]) unternommen, indem sie die aus Nitro-terephtalaldehyd zugängliche Nitro-p-phenylen-diacrylsäure als Ausgangsmaterial verwendeten und durch Hydrierung, Ringschluss, erneute Nitrierung, Hydrierung und nochmaligen Ringschluss in das 2,6-Dioxo-octahydro-1,5-anthrazolin (III) verwandelten.



III



IV

Wenn man an die Schwierigkeiten denkt, die solche cyclische Säureamide schon im einfachen Falle des Carbostyrils der Eliminierung des Sauerstoffs zum Zwecke der Chinolinbildung darbieten, so setzte unser doppelseitiges Säureamid (III) dem beidseitigen Abbau zum Grundkörper noch grössere Schwierigkeiten entgegen. Es konnte damals wohl noch ein nicht analysenreines Tetrachlorderivat (IV)[2]) dargestellt werden, doch ergab dieses mit Jodwasserstoff bei hoher Temperatur nur kleine Mengen farbloser chlorfreier Nadeln, die sich vom erwarteten 1,5-Anthrazolin (II) durch das Plus von einer Molekel Wasser unterschieden und deshalb nicht als sichergestellte Substanz betrachtet werden konnten.

Als wir neuerdings die Synthese in veränderter Form wieder aufnahmen, hatten wir vor allem das Bestreben, die unerwünschten Carbostyrilringe zu umgehen, indem wir die o-Aminogruppen nicht mit einem Carboxyl, sondern mit einem Keton oder einem β-Ketonsäure-ester Wasser abspalten liessen, wobei man allerdings die Methylgruppe des Ketons als Seitenkette in Kauf nehmen musste. So sind wir über einige Zwischenstufen zum 2,6-Dimethyl-1,5-anthrazolin (XXVI) gelangt.

Nach unseren früheren guten Erfahrungen mit 4,6-Diaminoisophtalaldehyd käme für die vorliegende Arbeit der isomere 2,5-Diamino-terephtalaldehyd in Frage. Dieser ist in der Patentliteratur[3]) als gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt oberhalb 300° erwähnt, die aus

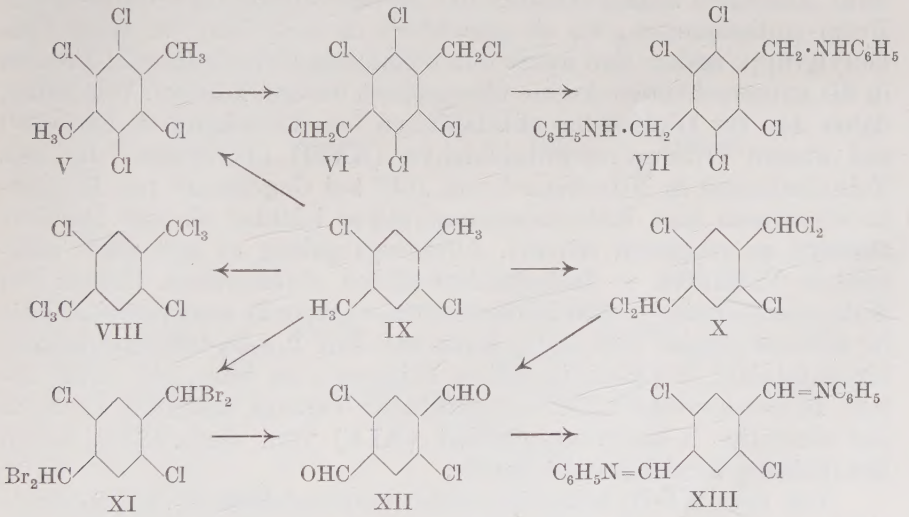
[1]) Helv. **22**, 478 (1939). [2]) loc. cit., S. 493.

[3]) *I. G. Farbenindustrie A.G.*, Verfahren zur Herstellung von Amino-aldehyd-Verbindungen; D.R.P. 521724, Beispiel 5; C. **1931**, I. 3722; **1931**, II. 1925; Frdl. **17**, 561.

2,5-Dichlor-terephtalaldehyd durch Einwirkung von p-Toluolsulfamid und nachfolgende saure Verseifung erhalten werden.

Die Darstellung solcher kernchlorierter Dialdehyde durch Verseifung der im Kern und in den Seitenketten chlorierten Xylole sowie die Darstellung der erforderlichen Halogenkohlenwasserstoffe ist von der Fa. *L. Cassella & Co.* (Erfinder *J. Schmidlin*) im D.R.P. 360 414[1]) an Beispielen der meta-Xylolreihe beschrieben; die Abkömmlinge der p-Reihe sind in einer Tabelle kurz erwähnt, darunter ein Dichlor-terephtalaldehyd vom Smp. 150°, vermutlich die 2,5-Dichlorverbindung. In andern Patenten ist der 2,5-Dichlor-terephtalaldehyd (XII) als gelbe Nadeln aus Nitrobenzol[2]) vom Smp. 158° [3]) erwähnt und seine Verwendung zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen[3]) sowie seine Umsetzung mit Säure-amiden[4]), Toluolsulfamid, Phenolen und Pyrazolanthron[5]) angegeben.

Da nur kurze Angaben vorliegen, haben wir zahlreiche Chlorierungen des 2,5-Dichlor-p-xylols (IX) vorgenommen, die je nach den Bedingungen (Dauer, Temperatur, Lösungsmittel) zu den folgenden Produkten führten, bei denen die Stellung der Halogenatome aus der Umsetzbarkeit mit Anilin gefolgert wurde. Die erhaltenen Substanzen (V bis XIII) sollen nur im experimentellen Teil kurz beschrieben werden, da Ausbeute und Reinheit im Laboratoriumsversuch zu wünschen übrig liessen und die Endpunktsbestimmung, namentlich bei Verwendung von Lösungsmitteln, schwierig ist.



Wir haben daher unsere Versuche einheitlich auf das Halogen Brom umgestellt und das leicht zugängliche 2,5-Dibrom-p-xylol (XIV) als Ausgangsmaterial gewählt, das sich bei 120—170° im Licht einer starken Glühlampe in den Seitenketten glatt bromieren lässt.

---

[1]) C. **1923**, II. 406; Frdl. **14**, 378.

[2]) *I. G. Farbenindustrie A. G.*, F.P. 686341; C. **1930**, II. 3654.

[3]) *Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.*, D.R.P. 243749; C. **1912**, I. **763**; Frdl. **10**, 219. [4]) C. **1931**, I. 3722. [5]) C. **1931**, II. 1925; **1932**, I. 3012; **1930**, II. 3654.

So wurde das ω,ω'-Tetrabrom-2,5-dibrom-p-xylol (XV) mit 73% der Theorie erhalten. Die richtige Verteilung der 6 Bromatome geht daraus hervor, dass beim Umsatz mit Anilin 4 Bromatome in ionisierter Form abgespalten werden. Für die eigentliche Verseifung der bromierten Seitenketten zum Dialdehyd erwies sich der Ersatz der konz. Schwefelsäure durch Schwefelsäure-monohydrat als wesentlich. Man arbeitet bei 125° und zwar im Vakuum, um das aus dem abgespaltenen Bromwasserstoff entstehende freie Brom möglichst rasch zu entfernen. So erhält man mit 84% Ausbeute den noch unbekannten 2,5-Dibrom-terephtalaldehyd (XVII) in gelblichen flachen Nadeln vom Smp. 189°.

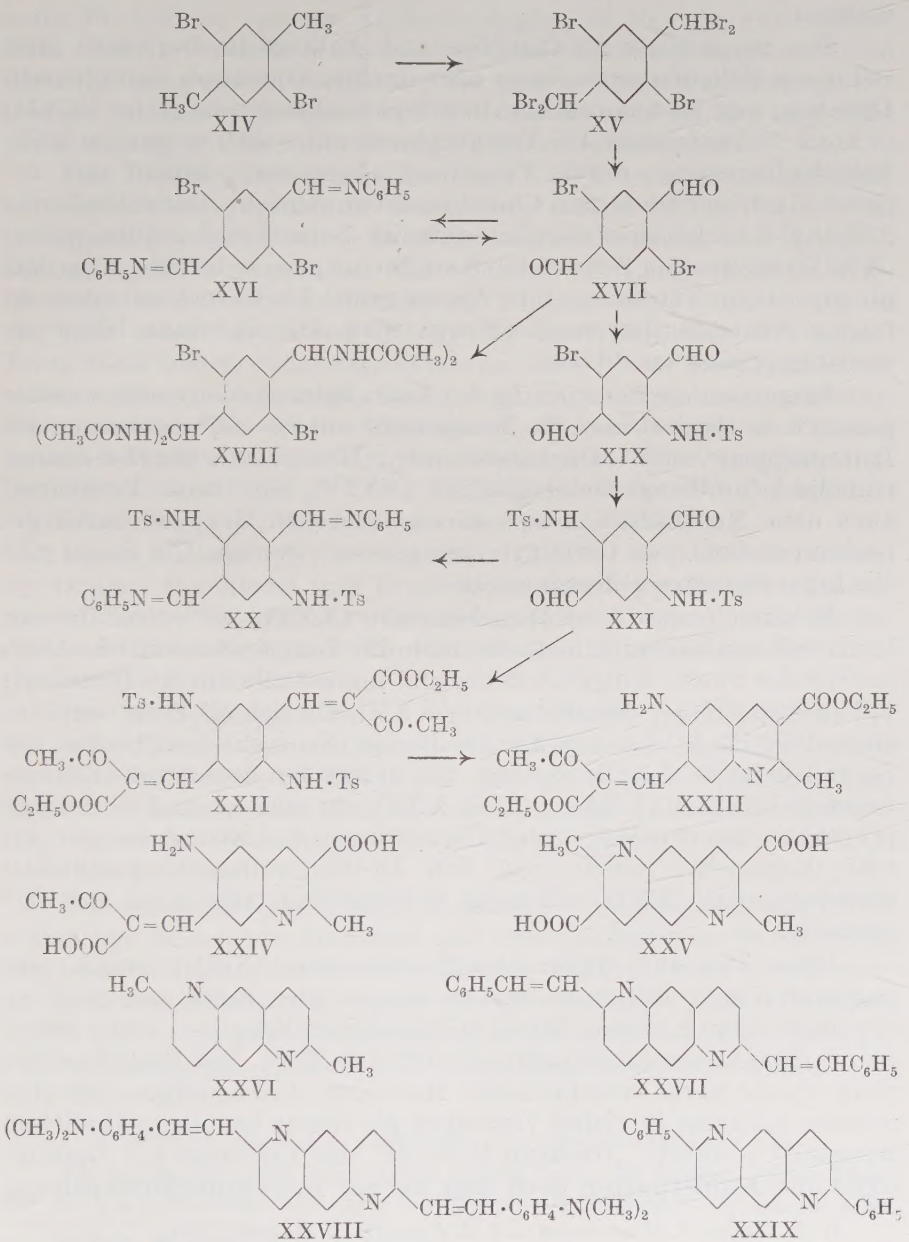
Zur weiteren Charakterisierung wurde auch sein Dianil (XVI) dargestellt, das durch kurzes Kochen mit verdünnter Salzsäure wieder zu Dibrom-terephtalaldehyd (XVII) verseift werden kann. Die Aldehydgruppen lassen sich ferner mit Acetamid durch Zusammenschmelzen bei 130° in das schön krystallisierte Tetra-acetamid-Derivat (XVIII) überführen[1]).

Die Bromatome im Kern sind durch die o-ständigen „negativen" Aldehydgruppen einigermassen aufgelockert und zeigen in dieser Hinsicht Analogien zum Verhalten der Halogenatome im α-Chlor- (oder Brom-)anthrachinon, wo sie gleichfalls in o-Stellung zu einer Carbonylgruppe stehen und durch den bekannten Toluolsulfamid-Prozess in die entsprechenden Amine übergeführt werden können. Wir haben daher den für Dichlor-terephtalaldehyd bereits bekannten Prozess[2]) auf unsern Dibrom-terephtalaldehyd (XVII) übertragen, der mit Toluolsulfamid in Nitrobenzol von 160° bei Gegenwart von Kupferkatalysatoren und Kaliumcarbonat etwas leichter als der Dichloraldehyd zu reagieren scheint. Allerdings gelang es erst nach zahlreichen Varianten — insbesondere durch stufenweisen Zusatz des Kaliumcarbonats — eine Laboratoriumsvorschrift auszuarbeiten, die in sicherer Weise mit 53% Ausbeute den 2,5-Di-toluolsulfamido-terephtalaldehyd (XXI) in gelben Prismen vom Smp. 241—243° liefert. In einem etwas milder ausgeführten Versuch erhielten wir auch das einseitige Umsetzungsprodukt (XIX) vom Smp. 183°, dessen Bearbeitung zurückgestellt wurde.

Von dem 2,5-Di-toluolsulfamido-terephtalaldehyd (XXI) wurde ein krystallisiertes Piperidinsalz sowie das Dianil (XX) dargestellt. Die Abspaltung der Toluolsulfo-Gruppen gelingt schon mit eiskalter konz. Schwefelsäure, doch gelang uns die Isolierung des kurz erwähnten freien Diamino-aldehyds bisher nicht. Dies war für unsere Versuche nicht wesentlich, da sich die gewünschten Kondensationen auch ohne vorherige Verseifung durchführen liessen.

[1]) Vgl. ähnliche Reaktionen bei andern Aldehyden, z. B. *Roth*, A. **154**, 74 (1870); *A. Reich*, M. **25**, 933, 936 (1904); *A. E. Martell* und *R. M. Herbst*, J. Org. Chem. **6**, 878; C. **1942**, II. 1780. [2]) Frdl. **17**, 561.

Am eingehendsten haben wir bisher die Kondensation mit Acetessigester untersucht, wobei wir anfangs das isolierte Piperidinsalz, später mit gleichem oder besserem Erfolg den freien 2,5-Di-toluolsulfamido-terephtalaldehyd (XXI) in Gegenwart einiger Tropfen Piperidin mit dem Ester umsetzten. Unter diesen Bedingungen löst sich



das Sulfamid (XXI) im Acetessigester bei 70° und scheidet alsbald das Kondensationsprodukt (XXII) in vorzüglicher Ausbeute ab.

Der 2,5-Di-(p-toluolsulfamido)-terephtalal-di-acetessigester (XXII) ist ein schwerlöslicher, aber gut definierter farbloser Körper. Er lässt sich mit 4 Mol Anilin zu einem Kondensationsprodukt vereinigen.

Der Ringschluss zu Chinolin- und Anthrazolin-Derivaten lässt sich nach Belieben stufenweise oder in einer Operation durchführen. Löst man den Di-toluolsulfamido-terephtalal-diacetessigester (XXII) in konz. Schwefelsäure bei Temperaturen unter 40°, so werden beide Toluolsulfogruppen durch Verseifung abgespalten, indem sich zugleich ein Ringschluss zum Chinolinderivat vollzieht. Der entstehende 2-Methyl-3-carbäthoxy-6-amino-chinolin-7-(methenyl-acetessigester) (XXIII) ist frei von Schwefel und stellt eine primär-tertiäre Base dar, die auch beim Verdünnen mit Wasser gelöst bleibt und erst nach erfolgter Neutralisation ausgeschieden wird. Die Substanz bildet erwartungsgemäss ein Pikrat.

Lässt man die Einwirkung der konz. Schwefelsäure etwas weiter gehen, d. h. steigert man die Temperatur auf 90—95°, so werden die Estergruppen verseift. Die entstehende 2-Methyl-3-carboxyl-6-amino-chinolin-7-(methenyl-acetessigsäure) (XXIV) fällt beim Verdünnen auch ohne Neutralisation aus, da die basischen Gruppen durch die beiden entstandenen Carboxyle kompensiert werden. Die Säure gibt ein krystallisiertes Dinatriumsalz.

Behandelt man diese Dicarbonsäure (XXIV) weiter mit heisser konz. Schwefelsäure, d. h. treibt man die Temperatur auf 98—100°, so tritt der zweite Ringschluss ein und man erhält die 2,6-Dimethyl-1,5-anthrazolin-3,7-dicarbonsäure (XXV), die sich als Dicarbonsäure einer ditertiären Base erst nach teilweiser Neutralisation bis auf das p_H von etwa 4—5 isolieren lässt. Sie ist aus den drei zuvor beschriebenen Substanzen (XXII, XXIII, XXIV) zu erhalten und wird daher präparativ zweckmässig unter Überspringen der Zwischenstufen direkt dargestellt, indem man den Di-toluolsulfamido-terephtalal-diacetessigester (XXII) mit konz. Schwefelsäure allmählich auf 100° erwärmt.

Diese Dimethyl-anthrazolin-dicarbonsäure (XXV) ist als amphoterer Körper löslich in starken Säuren oder Basen und zeigt — wie die meisten in dieser Arbeit beschriebenen Körper — einen hohen Schmelzpunkt bzw. Zersetzungspunkt (etwa 320°). Ihre Decarboxylierung wurde nach verschiedenen Methoden durchgeführt. Wir benutzten zunächst in vielen Versuchen die früher bei einem ähnlichen Beispiel[1]) bewährte „trockene Methode" des Erhitzens mit Bariumoxyd und Kupferpulver, doch liegt die zur Kohlendioxydabspaltung

[1]) *P. Ruggli, P. Hindermann* und *H. Frey*, Helv. **21**, 1083 (1938).

erforderliche Temperatur recht hoch, bei 240—250°, so dass ein Teil durch Zersetzung verloren geht und der Ansatz nur mit kleinen Mengen gelingt. Als geeigneter erwies sich schliesslich das Erhitzen mit Chinolin in Gegenwart von Kupferpulver und Kupferchromit, das etwas gemässigtere Temperaturen (215—220°) erfordert und ein reineres Produkt in besserer Ausbeute ergibt, da sich die entstandene Base (XXVI) trotz ihrer chemischen Ähnlichkeit mit dem benutzten Chinolin leicht durch Destillation des letzteren mit Wasserdampf abtrennen lässt. Die Ausbeute von 30% der Theorie ist in Anbetracht der schwierigen Decarboxylierung durchaus befriedigend.

Das 2,6-Dimethyl-1,5-anthrazolin (XXVI) ist als ditertiäre Base in Säuren löslich und durch Sodalösung wieder fällbar. Es ist eine prachtvoll krystallisierende Substanz, die aus Alkohol oder Alkohol-Wasser leicht in glänzenden Nadeln von 3 cm Länge erhalten wird. Sie neigt beim Umkrystallisieren zur Bildung von Hydraten, die an der Luft rasch verwittern und in die wasserfreie Base übergehen. Trotz ihres hohen Schmelzpunkts von 238° (unter Zers.) ist sie in warmen Lösungsmitteln gut löslich und zeigt unter der Quarzlampe intensive blaue bis violette Fluoreszenz, die an die typische Fluoreszenz des ähnlich gebauten Anthracens erinnert. Vom Anthracen unterscheidet sie sich jedoch durch die hellgelbe Farbe. Ihr Absorptionsmaximum liegt bei 2500 Å, ebenso wie beim Anthracen.

Das 2,6-Dimethyl-1,5-anthrazolin (XXVI) ist in Säuren löslich; ein Oxalat, Perchlorat und Dipikrat wurden krystallisiert erhalten. Am schönsten krystallisiert das orangegelbe Chromat. Alle Eigenschaften stellen die Base in Parallele zu dem früher dargestellten 2,7-Dimethyl-1,8-anthrazolin[1]).

Die Methylgruppen zeigen die vom Picolin und Chinaldin her bekannte Kondensationsfähigkeit mit Aldehyden. Analysiert wurde das Dibenzalderivat (XXVII) und das mit p-Dimethylamino-benzaldehyd erhaltene rote Kondensationsprodukt (XXVIII). Ersteres zeigt unter der Quarzlampe eine starke gelbgrüne Fluoreszenz, letzteres leuchtet rot.

Die beschriebenen Ringkondensationen lassen sich nach verschiedenen Seiten hin erweitern und vervollständigen. So lässt sich der Di-toluolsulfamido-terephtalaldehyd (XXI) mit Acetophenon durch blosses Erhitzen kondensieren. Es entsteht in einer Operation das in olivstichig gelben Blättchen krystallisierende 2,6-Diphenyl-1,5-anthrazolin (XXIX). Weitere Kondensationen werden zur Zeit untersucht.

Überblick über die praktische Durchschnitts-Ausbeute.

Für das Hauptprodukt dieser Arbeit (XXVI) lassen sich folgende Zahlen geben: Aus 100 g p-Xylol erhält man 123 g 2,5-Dibrom-terephtalaldehyd (XVII), 100 g Di-

[1]) Helv. **21**, 1068, 1078, 1079 (1938).

toluolsulfamid-Derivat (XXI), 105 g Kondensationsprodukt mit Acetessigester (XXII), 25 g 2,6-Dimethyl-1,5-anthrazolin-3,7-dicarbonsäure (XXV) und schliesslich 5 g 2,6-Dimethyl-1,5-anthrazolin (XXVI).

Experimenteller Teil.

(Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.)

Versuche mit 2,5-Dichlor-p-xylol.

2,5-Dichlor-p-xylol (IX).

Da die Angaben von *H. Wahl*[1]) über die Kernchlorierung des p-Xylols sehr kurz sind und etwas abgeändert wurden, geben wir im folgenden unsere Arbeitsweise wieder: 50 g p-Xylol werden mit 5 g feinem Eisenpulver versetzt und in einem vor Licht geschützten 250 cm³-Kolben bei 12—15° Innentemperatur chloriert, wobei das Einleitungsrohr die Flüssigkeit nicht berühren soll. Die Kühlung erfolgt durch Wasser, dem nach Bedarf von Zeit zu Zeit etwas Eis zugesetzt wird. Der ziemlich rasche Chlorstrom wird durch konz. Schwefelsäure geleitet und so reguliert, dass die Temperatur etwa 3 Stunden lang in den genannten Grenzen bleibt. Wenn nach dieser Zeit die Krystallisation beginnt, wird der Chlorstrom verlangsamt, wobei man zugleich die Innentemperatur im Kolben auf 30° steigen lässt. Nach einer weiteren Stunde ist gewöhnlich die berechnete Gewichtszunahme von 32,3 g erreicht und die Masse erstarrt zu einem von Flüssigkeit durchsetzten Krystallbrei.

Abweichend von der Literaturangabe wurde die gesamte Masse in 400 cm³ heissem Methylalkohol[2]) gelöst, vom Katalysator abfiltriert und nach Stehen im Eisschrank in der Kälte abgesaugt. Man erhielt 43 g = 50% der Theorie farblose Blättchen vom Smp. 66—67°, der bei weiterem Umkrystallisieren auf den Lit.-Smp. 70—71° steigt.

Der nicht krystallisierende Rest der Substanz besteht aus einem dunkelgelben Öl, das bei der Destillation im Vakuum neben 6 g harzigem Rückstand 24,7 g Destillat ergab. Da der Siedepunkt bei 12 mm Druck kontinuierlich von 62° auf 102° stieg, dürfte das Destillat neben Monochlor-p-xylol ein Gemisch isomerer Dichlor-p-xylole enthalten. Jedenfalls entstand bei erneuter Chlorierung keine nennenswerte Menge von 2,5-Dichlor-p-xylol.

Chlorierung der Seitenkette; 1,4-Di-(dichlormethyl)-2,5-dichlorbenzol (X).

Ein weithalsiger Rundkolben von 250 cm³ wurde mittels Gummistopfen mit einem Einleitungsrohr, Thermometer und Steigrohr (Calciumchlorid-Verschluss) verbunden. Man brachte 20 g 2,5-Dichlor-p-xylol (Smp. 71°) und 12 g Tetrachlorbenzol[3]) als Lösungsmittel in den Kolben und leitete im Licht einer 300 Watt-Lampe einen mit konz. Schwefelsäure gewaschenen Chlorstrom von 3 Blasen pro Sekunde auf die Oberfläche, indem man die Innentemperatur auf 120—130° hielt. In 4½ bis 5 Stunden war ungefähr die für Aufnahme von 4 Chloratomen in den Seitenketten berechnete Gewichtszunahme von 15,8 g erreicht. Die hellgelbe Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einem Krystallbrei, den man durch Absaugen vom Lösungsmittel trennte: 21 g weisse Krystalle vom Rohschmelzpunkt 68—69° (ber. 36 g). Aus der Mutterlauge liessen sich durch Eindampfen noch einige Gramm gewinnen.

Die Krystalle waren leichtlöslich in kaltem Äther, Petroläther und warmem Methylalkohol. Die 21 g wurden in 200 cm³ kochendem Methylalkohol gelöst. Es krystallisierten 13,5 g vom Smp. 71—74°; nach Eindampfen bis auf 100 cm³ krystallisierten weitere 3,3 g

[1]) C. r. **196**, 1900 (1933); **200**, 936 (1935).

[2]) Diese Behandlung macht die Abtrennung der Isomeren durch Erwärmen mit Schwefelsäure unnötig.

[3]) Das Lösungsmittel wurde durch 1-stündiges Chlorieren von technischem Trichlorbenzol bei 120—130° im Licht erhalten und dürfte aus einem Gemisch von Tetrachlorbenzolen bestehen.

vom Smp. 69—71°, so dass die Ausbeute insgesamt 16,8 g betrug. Die Mutterlauge gab nur noch flüssige Produkte.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhielt man lange farblose Nadeln vom konstanten Smp. 72,5—74°. Der Siedepunkt lag bei 313°, übereinstimmend mit der Lit., die den Schmelzpunkt nicht erwähnt[1]).

5,450 mg Subst. gaben 6,055 mg CO_2 und 0,755 mg H_2O

$C_8H_4Cl_6$ Ber. C 30,69 H 1,27%
Gef. „ 30,30 „ 1,55%

Die Umsetzung mit überschüssigem Anilin durch 14-stündiges Erwärmen im siedenden Wasserbad ergab nach Zusatz von Wasser und der zum Weglösen des Anilins erforderlichen Menge Mineralsäure ein hellbraunes Pulver, das sich oberhalb 260° dunkel färbte. Die Formel eines Tetra-anilin-derivats (vermutlich zum Triphenylmethan-derivat umgelagert) wird durch die Löslichkeit in verdünnter Salzsäure, Fällbarkeit durch Alkalien und durch die Analyse gestützt.

3,547 mg Subst. gaben 0,319 cm³ N_2 (16,5°, 741 mm)
3,075 mg Subst. gaben 1,660 mg AgCl

$C_{32}H_{28}N_4Cl_2$ Ber. N 10,39 Cl 13,18%
Gef. „ 10,57 „ 13,46%

2,5-Dichlor-terephtal-aldehyd (XII).

Die Verseifung der Substanz X erfolgte derart, dass pro Gramm 3 cm³ konz. Schwefelsäure verwendet und die Ölbadtemperatur von 150° bis 170° gesteigert wurde. Nach 20 Minuten langem Erhitzen auf 170° war die Chlorwasserstoffentwicklung beendet. Die Flüssigkeit wurde nach Erkalten auf Eis gegossen und der braune Niederschlag vom Rohsmp. 144° abgesaugt; Ausbeute fast quantitativ.

Der rohe Aldehyd wurde zur Reinigung in wenig Alkohol gelöst und mit überschüssigem Anilin erwärmt. Beim Erkalten krystallisierte das Dianil (XIII), welches aus kochendem Chloroform oder günstiger aus Essigester umkrystallisiert goldgelbe Blättchen vom Smp. 213—214° bildet.

4,104 mg Subst. gaben 0,295 cm³ N_2 (23,5°, 745 mm)

$C_{20}H_{14}N_2Cl_2$ Ber. N 7,93 Gef. N 8,11%

Zur Verseifung wurden 0,4 g Dianil nach Benetzen mit 1 cm³ Alkohol durch 5 Minuten langes Kochen mit 10 cm³ 10-proz. Salzsäure zerlegt. Der freie 2,5-Dichlorterephtal-aldehyd (XII) krystallisiert entsprechend den Angaben des Patentes[2]) am besten aus mässig warmem Nitrobenzol in gelben Nadeln vom Smp. 157—158° (Lit. 158° [3])). Er ist auch destillierbar bzw. im Vakuum sublimierbar.

Weitere Chlorierungsprodukte aus 2,5-Dichlor-p-xylol.

Aus den zahlreichen Chlorierungen, welche in der Diss. *F. Brandt* (Basel 1944) beschrieben sind, seien hier auszugsweise einige Ergebnisse wiedergegeben.

2,3,5,6-Tetrachlor-p-xylol (V). In der erwähnten Chlorierungsapparatur wurden 20 g 2,5-Dichlor-p-xylol vom Smp. 71° ohne Lösungsmittel und ohne Katalysator im Licht chloriert. Bei einer Geschwindigkeit von 3 Blasen pro Sekunde und einer Innentemperatur von 130—140° wurde die Masse innert einer Stunde blauviolett. Nach einer weiteren halben Stunde betrug die Gewichtszunahme 8,9 g, während sich für den Eintritt von 2 Chloratomen 7,9 g Zunahme berechnen. Da die Masse grösstenteils fest wurde, unterbrach man die Chlorierung und trennte das reichlich entstandene Harz durch Verreiben mit 100 cm³ Äther ab. Der ungelöste Teil wog 6,6 g und ergab nach Umkrystallisieren aus Essigester, dann aus Eisessig farblose Nadeln vom scharfen Smp. 216,5—217°.

[1]) D.R.P. 360414, Frdl. **14**, 378.
[2]) F.P. 686341 der *I. G. Farbenindustrie A.G.*, C. **1930**, II. 3654.
[3]) D.R.P. 243749, Frdl. **10**, 219.

4,763 mg Subst. gaben 6,780 mg CO_2 und 1,135 mg H_2O
4,466 mg Subst. ergaben 10,490 mg AgCl

$C_8H_6Cl_4$ Ber. C 39,37 H 2,45 Cl 58,17%
Gef. „ 38,82 „ 2,67 „ 58,16%

Da die Substanz nach 1-stündigem Erwärmen mit Pyridin im Wasserbad keine Chlorionen ergab, müssen alle Chloratome im Kern stehen. Der Körper wurde bereits von *E. Rupp*[1]) durch 3-tägige Chlorierung in Gegenwart von Eisen erhalten, Smp. 218°. *R. L. Datta* und *F. V. Fernandes*[2]) beobachteten ihn neben andern Produkten bei der Einwirkung von Königswasser; Smp. 217,5°.

1,4-Di-(chlormethyl)-2,3,5,6-tetrachlor-benzol oder Hexachlor-p-xylol (VI). Diese noch unbekannte Substanz wurde erhalten, als man 30 g rohes 2,5-Dichlor-p-xylol in 15 g technischem Trichlorbenzol-Gemisch bei 120—130° erwärmte und unter starker Belichtung einen raschen Chlorstrom (5—8 Blasen pro Sekunde) einleitete. Nach 6 Stunden betrug die Gewichtszunahme 23,4 g; dies entspricht ungefähr der Zunahme, welche sich für den Eintritt von 4 Chloratomen berechnet, doch wird unter diesen Bedingungen ein Teil des Chlors vom Lösungsmittel verbraucht. Nach Erkalten schmolz die Krystallmasse unscharf von 90° an. Sie war leicht löslich in kaltem Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Essigester, gut löslich in heissem Alkohol, wenig löslich in Äther. Sie wurde mehrmals mit Alkohol ausgekocht, bis der Schmelzpunkt des Rückstands auf 165—172° gestiegen war; aus dem Alkohol krystallisierte ein weiterer Anteil, insgesamt 21 g. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig stieg der Schmelzpunkt auf 174,5—175°. Die Substanz krystallisiert aus Alkohol und Eisessig in langen farblosen Nadeln.

4,759 mg Subst. gaben 13,100 mg AgCl

$C_8H_4Cl_6$ Ber. Cl 68,04 Gef. Cl 68,05%

2,3,5,6-Tetrachlor-p-xylylen-di-anilin (VII). 0,5 g der soeben beschriebenen Chlorverbindung (VI) vom Smp. 174,5° wurden mit 2 g Anilin 1½ Stunden im Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten schieden sich Krystalle ab. Man versetzte mit 5 cm³ Äther, saugte ab und krystallisierte wiederholt aus Essigester um; Smp. 170°.

6,055 mg Subst. gaben 0,358 cm³ N_2 (16,5°, 737 mm)
6,486 mg Subst. gaben 0,372 cm³ N_2 (15°, 738 mm)
4,328 mg Subst. gaben 5,820 mg AgCl

$C_{20}H_{16}N_2Cl_4$ Ber. N 6,57 Cl 33,30%
Gef. „ 6,76; 6,60 „ 33,30%

Die Substanz lässt nach Kochen mit Natronlauge und Ansäuern mit Salpetersäure keine Chlorionen erkennen, was die Stellung der 4 verbliebenen Chloratome im Kern beweist. Der Körper ist auch gegen Säuren recht beständig.

1,4-Di-(trichlormethyl)-2,5-dichlor-benzol (VIII?). 20 g 2,5-Dichlor-p-xylol wurden in 10 g Pentachloräthan (Sdp. 159°) bei 130° gelöst und unter Belichtung ein rascher Chlorstrom (6—8 Blasen pro Sekunde) durchgeleitet. Innert 5 Stunden liess man die Innentemperatur auf 145° steigen, wobei eine Gewichtszunahme von 11 g eintrat. Als nach weiteren 2 Stunden bei 145° keine weitere merkliche Gewichtszunahme erfolgte, liess man erkalten. Der Schmelzpunkt der rohen Krystallmasse lag bei 105—175°.

Die gesamte Substanz wurde mit 100 cm³ Alkohol ausgekocht. Das Filtrat ergab beim Erkalten 1,4 g Krystalle vom Smp. 135—155°, die nicht untersucht wurden, daneben nur flüssige Anteile.

Die beim Auskochen ungelöst gebliebene Hauptmenge (15 g) schmolz bei 170—185°. Da sie in heissem Eisessig, Essigester oder Aceton wenig löslich war, wurde sie aus 100 cm³ Chloroform umkrystallisiert und ergab 8,5 g dicke farblose Kryställchen vom Smp. 193°. Eine Mischprobe mit Hexachloräthan (Smp. 187°) zeigte eine starke Schmelzpunktserniedrigung.

$C_8H_2Cl_8$ Ber. Cl 74,28 Gef. Cl 73,4; 73,6%

[1]) B. **29**, 1628 (1896).
[2]) Am. Soc. **38**, 1811 (1916).

0,2 g dieser Substanz wurden mit 1 g Anilin drei Stunden auf 155—160° erwärmt. Nach Erkalten und Verreiben mit verdünnter Salpetersäure blieben 0,2 g eines dunklen Pulvers ungelöst. Aus dem Filtrat liessen sich 0,44 g Silberchlorid fällen; es haben sich also 6 von den vorhandenen 8 Chloratomen umgesetzt.

Bromierung der Seitenketten des 2,5-Dichlor-p-xylols.

In einer Schliffapparatur wurden 25 g 2,5-Dichlor-p-xylol im Paraffinbad auf 120° erwärmt. Unter Belichtung liess man langsam 92 g (4 Mol) Brom zutropfen. Dabei steigerte man die Temperatur langsam auf 180° und behielt diese längere Zeit bei; nur zum Schluss wurde kurz auf 210° erhitzt. Gesamtdauer der Reaktion 3½ Stunden. Nach Erkalten wurde die erstarrte Masse in warmem Chloroform gelöst und filtriert. Auf Zusatz derselben Menge Petroläther schieden sich 40 g Krystalle ab, die nach dreimaligem Umlösen aus Chloroform bei 127,5—128° schmolzen (Substanz XI).

Zur Verseifung wurden 2 g mit 8 cm³ reiner konz. Schwefelsäure (98-proz.) im Vakuum erwärmt. Bei 120° Badtemperatur entwichen braune Dämpfe. Man hielt die Temperatur eine Stunde zwischen 125—130°. Nach Erkalten und Aufgiessen auf Eis waren zwei verschiedene Produkte zu bemerken. Am Boden lag eine krystalline Masse, 0,9 g vom Smp. 126°, die sich als Ausgangsmaterial erwies. In der Flüssigkeit schwamm ein flockiger Niederschlag, 0,5 g vom Smp. 136—144°, der beim Umlösen aus wenig Nitrobenzol den 2,5-Dichlor-terephtalaldehyd vom Smp. 157° ergab.

Versuche mit 2,5-Dibrom-p-xylol.

Darstellung von 2,5-Dibrom-p-xylol (XIV).

Die Kernbromierung des p-Xylols wurde zuerst von *R. Fittig, W. Ahrens* und *L. Mattheides*[1]) mit überschüssigem Brom, dann von *P. Jannasch*[2]) und später von *A. Marzin*[3]) in Gegenwart von Jod ausgeführt. *R. L. Datta* und *N. R. Chatterjee*[4]) arbeiteten mit Brom in konz. Salpetersäure.

Wir folgten im wesentlichen den Angaben von *A. Marzin*, der aber statt der berechneten 2 Mol Brom 6,2 Mol anwendet[5]); wir arbeiteten mit 2,2 Mol Brom. In 20 g p-Xylol, das mit zwei kleinen Spatelspitzen Jod versetzt und durch Eiswasser auf 10—15° gehalten wird, lässt man unter Umschwenken in einer halben Stunde 21,1 cm³ Brom zutropfen, wobei unter Entfärbung Krystalle entstehen. Nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die feste Krystallmasse, welche noch etwas Brom enthält, in einer Schale mit 30 cm³ 10-proz. Natronlauge verrührt und durch Erwärmen geschmolzen, bis die Färbung verschwindet. Nach Erkalten wird die Natronlauge durch Dekantieren entfernt und die Krystallmasse mit Wasser gewaschen; Ausbeute 53 g vom Smp. 67—71°.

Man krystallisiert aus der sechsfachen Menge Alkohol[6]) um, wobei man etwa 44 g in reiner Form erhält, während aus den letzten Mutterlaugen nur noch ölige Anteile abgeschieden werden. Der Schmelzpunkt lag bei 73,5—74°; er ist in der Literatur zu 74° [7]), 75° [8]) und 75,5° [9]) angegeben.

ω,ω'-Tetrabrom-2,5-dibrom-p-xylol (XV).

50 g 2,5-Dibrom-p-xylol werden in einer sorgfältig getrockneten Schliffapparatur mit Tropftrichter, Thermometer und Rückflusskühler im Glycerinbad geschmolzen und auf 120° Badtemperatur erwärmt. Unter Belichtung mit einer 1000-Watt-Luxramlampe lässt man in 5 Stunden 42,5 cm³ Brom[10]) (4,4 Mol) zutropfen, wobei man jeweils nach Zugabe von etwa 10 Tropfen wartet, bis die lebhafte Reaktion (Gasentwicklung) nachlässt.

[1]) A. **147**, 26 (1868).
[2]) B. **10**, 1357 (1877).
[3]) J. pr. [2] **138**, 103—106 (1933).
[4]) Am. Soc. **38**, 2551 (1916).
[5]) Wahrscheinlich liegt ein Druckfehler vor: 150 cm³ statt 150 g.
[6]) Aus konzentrierteren Lösungen scheidet sich das Produkt leicht ölig aus.
[7]) *Moodie* und *Nicolson*, Soc. **57**, 974 (1880).
[8]) *K. Auwers* und *F. Baum*, B. **29**, 2343 (1896).
[9]) *O. Jacobsen*, B. **18**, 358 (1885).
[10]) Das Brom muss durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure getrocknet werden.

Die Innentemperatur liegt anfangs über der Badtemperatur, nach einer Stunde werden die Temperaturen gleich; man erwärmt alsdann auf 130°. Die Wartezeit zwischen dem Zutropfen beträgt zu Beginn des Versuchs nur einige Sekunden, nach der ersten Stunde einige Minuten. Da die Reaktion anfangs rasch verläuft, ist eine Stunde nach Versuchsbeginn die Hälfte der gesamten Brommenge zugegeben. Man hält die Badtemperatur weitere 4 Stunden auf 130° und tropft den Rest des Broms in immer grösseren Zwischenräumen hinzu. Nach beendeter Zugabe erhitzt man noch weitere zwei Stunden. Wird die Gasentwicklung bei 130—140° schwach, so steigert man die Temperatur zum Schluss langsam auf 170°, bis kein Bromwasserstoff mehr entwickelt wird. Der ausgegossene Kolbeninhalt erstarrt zu einer harten Masse und wiegt etwa 104 g. Nach Zerkleinern löst man in 1100 cm³ kochendem Essigester und erhält beim Erkalten 66 g oder 60% der Theorie Ausbeute. Hellgelbliche Nadeln vom Smp. 160—162°, die nach weiterem Umlösen konstant bei 162 –163° schmelzen. Aus der Mutterlauge erhält man weitere Anteile, insgesamt 71—74%.

Zur Ersparnis an Lösungsmitteln kann man auch durch einstündiges Kochen mit weniger Essigester (300 cm³) eine gute Reinigung bis zum Smp. 160° erzielen. Alkohol genügt nicht.

5,622; 5,321 mg Subst. verbrauchten 5,785; 5,508 cm³ 0,01-n. NaOH[1])
$C_8H_4Br_6$ Ber. Br 82,73 Gef. Br 82,38; 82,85%

1 g Substanz wurde mit 1,6 g Anilin zwei Stunden im Wasserbad erwärmt. Nach Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure zeigte die Fällung eines aliquoten Teils mit Silbernitrat, dass von den 6 Bromatomen 4 als AgBr gefällt waren; gef. 4,06 Atome.

2,5-Dibrom-terephtalaldehyd (XVII).

50 g ω,ω'-Tetrabrom-2,5-dibrom-p-xylol[2]) werden mit 250 cm³ Schwefelsäuremonohydrat[3]) bei etwa 25 mm Druck auf 130—140° (Temperatur des Glycerinbades[4])) erhitzt, wobei die Masse nur wenig schäumt. Nach einer Stunde ist alles mit dunkel rotbrauner Farbe in Lösung gegangen. Nach Erkalten giesst man auf ca. 1 kg Eis und lässt über Nacht stehen. Der weisse Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen und auf dem Wasserbad im Vakuum getrocknet; Rohausbeute 26 g vom Smp. 180—185°. Die Substanz wird aus 250 cm³ Eisessig umkrystallisiert und ergibt 19 g gelbliche flache Nadeln vom Smp. 189—190,5°. Aus der Mutterlauge krystallisieren noch weitere 1,8 g, Gesamtausbeute 21,1 g oder 84% der Theorie.

30,7 mg Subst. gaben 36,7 mg CO_2 und 3,8 mg H_2O
7,078 mg Subst. gaben 9,10 mg AgBr
$C_8H_4O_2Br_2$ Ber. C 32,91 H 1,38 Br 54,76%
Gef. „ 32,60 „ 1,39 „ 54,71%

1 g Aldehyd löst sich in 40 cm³ kochendem Alkohol, krystallisiert aber nach Anspritzen mit 20 cm³ Wasser erst in drei Tagen zum grössten Teil; der Rest wird erst nach Zusatz von viel Wasser erhalten. Auch in kochendem Wasser ist der Aldehyd merklich löslich. Gegen kurzes Kochen mit 5-proz. alkoholisch-wässriger Kalilauge ist er ziemlich beständig.

Di-anil (XVI). Beim Erwärmen des Aldehyds mit der mehrfachen Menge Anilin erhält man gelbe Nadeln, die nach Umkrystallisieren aus der 60-fachen Menge Chloroform den Smp. 234,5—235° zeigen.

7,692 mg Subst. gaben 0,432 cm³ N_2 (11°, 738 mm)
$C_{20}H_{14}N_2Br_2$ Ber. N 6,32 Gef. N 6,55%

[1]) Methode von *M. K. Zacherl* und *H. G. Krainick*, Mikrochemie **11**, 61 (1932), vgl. auch *F. Pregl-Roth*, Die quantitative org. Mikroanalyse, 4. Aufl. (J. Springer 1935) S. 133.

[2]) Ein Produkt vom Smp. 159—161° genügt.

[3]) Mit gewöhnlicher konz. Schwefelsäure verläuft die Verseifung unvollständig.

[4]) Oberhalb 140° findet Zersetzung statt. Die Innentemperatur soll etwa 125° betragen.

Das Anil lässt sich durch 10 Minuten langes Kochen mit der 15-fachen Menge 10-proz. Salzsäure verseifen. Die gelben, anfangs oben schwimmenden Krystalle werden weiss und setzen sich ab, worauf man durch Umkrystallisieren aus Eisessig den Dibrom-terephtalaldehyd erhält.

2,5-Dibrom-terephtalal-tetra-acetamid (XVIII). 0,3 g Dibrom-terephtalaldehyd gaben mit 3 g Acetamid bei 130° eine klare Schmelze, die nach wenigen Minuten glitzernde Krystalle ausschied. Man erwärmte 2 Stunden auf 135—140° und löste aus dem Krystallbrei das überschüssige Acetamid mit Alkohol von 50° weg. Die Krystalle des Kondensationsproduktes bräunen sich von 305° an und verkohlen bei höherer Temperatur.

7,755; 3,625 mg Subst. gaben 0,762; 0,357 cm³ N_2 (18°, 744 mm)
$C_{16}H_{20}O_4N_4Br_2$ Ber. N 11,57 Gef. N 11,28; 11,31%

2-Toluolsulfamido-5-brom-terephtalaldehyd (XIX).

Diese Substanz entstand einmal neben andern bei einem Versuch, der ähnlich dem folgenden durchgeführt wurde, wobei jedoch alle Substanzen von Anfang an zusammengegeben wurden und nur 3 Stunden erhitzt wurde. Bei der üblichen Aufarbeitung schied sich neben dem Di-toluolsulfamid-Derivat (XXI) eine leichter lösliche Substanz ab, die nach Umkrystallisieren aus Eisessig gelbe Nadeln vom Smp. 183—185° bildete.

44,3 mg Subst. gaben 76,8 mg CO_2 und 10,9 mg H_2O
8,22 mg Subst. gaben 0,295 cm³ N_2 (21°, 737 mm)
$C_{15}H_{12}O_4NBrS$ Ber. C 47,14 H 3,14 N 3,76%
Gef. ., 47,25 ,, 2,73 ., 4,01%

2,5-Di-toluolsulfamido-terephtalaldehyd (XXI).

In einem dickwandigen Reagensglas von 16 cm Höhe und 3,5 cm lichter Weite werden 10 g 2,5-Dibrom-terephtalaldehyd mit 1 g Kupferpulver, 1 g Kupfer(I)-bromid, 1 g Kaliumcarbonat, 18 g p-Toluolsulfamid und 40 cm³ Nitrobenzol durch Rühren vermischt. Drei solche Gläser werden gemeinsam in einem Glycerinbad auf 140° (Badtemperatur) erhitzt. Dann werden unter Umrühren in jedes Reagensglas 14 g Kaliumcarbonat in 2 Stunden bei einer Badtemperatur von 150—155° in kleinen Portionen zugegeben, wobei jeweils ein Aufschäumen der Masse erfolgt.

Nach beendetem Eintragen erhitzt man unter öfterem Umrühren noch weitere 3 Stunden auf 160° Badtemperatur und giesst die dickflüssige dunkle Masse noch warm in einen 3-Liter-Langhalskolben[1]), spült mit 100—200 cm³ kochendem Wasser nach und entfernt das Nitrobenzol durch 2½-stündiges lebhaftes Durchleiten von Wasserdampf.

Die zurückbleibende Flüssigkeit (etwa 1 Liter) wird heiss durch eine breite Nutsche filtriert, um die Kupferverbindungen zu entfernen. Darauf erhitzt man das dunkelrote Filtrat zum Sieden[2]) und säuert mit etwa 120—130 cm³ 10-proz. Salzsäure an, wobei ein dunkelroter, feinpulveriger fester Niederschlag ausfällt. (Ist die Lösung nicht heiss, so kann sich dunkles harziges Toluolsulfamid mit ausscheiden.) Wenn der Niederschlag nicht die beschriebenen Eigenschaften hat, wird er nochmals in 30 cm³ 10-proz. Natriumcarbonatlösung gelöst, mit heissem Wasser auf etwa 300 cm³ verdünnt, in der Siedehitze mit 10-proz. Salzsäure angesäuert und vom schweren Niederschlag abdekantiert.

Der dunkelrote Niederschlag wird auf dem Wasserbad getrocknet und fein pulverisiert; Rohausbeute 45—50 g. Man kocht ihn wenige Minuten mit etwa 350 cm³ Eisessig und filtriert heiss. Der ungelöste Rückstand besteht aus nahezu reinem 2,5-Di-toluolsulfamido-terephtalaldehyd; Ausbeute 18—20 g gelbe Krystalle vom Smp. 238 oder 239° (Zersetzung).

[1]) Die Grösse des Kolbens ist auf das Schäumen berechnet; tritt dieses ein, so wird die Flamme unter dem Kolben entfernt.

[2]) Das Volumen wird, nötigenfalls durch Verdünnung mit siedendem Wasser, auf 1—1½ Liter gestellt, um beim Ansäuern die Abscheidung von gewöhnlichem p-Toluolsulfamid zu vermeiden.

Aus der Eisessiglösung krystallisieren weitere 9—10 g braune Krystalle vom Smp. 234—236° (Zers.). Dieser Anteil wird aus 20—25 cm³ Nitrobenzol von 135° umkrystallisiert und ergibt 6—7 g Krystalle vom Smp. 238—240°. Die Gesamtausbeute beträgt demnach 52—54% der Theorie. Durch weiteres Umkrystallisieren aus Nitrobenzol erhält man die Substanz in kanariengelben Prismen vom Smp. 241—243° (Zers.).

32,0 mg Subst. gaben 66,2 mg CO_2 und 12,0 mg H_2O
5,466 mg Subst. gaben 0,288 cm³ N_2 (20°, 739 mm)
$C_{22}H_{20}O_6N_2S_2$ Ber. C 55,93 H 4,24 N 5,93%
Gef. „ 56,35 „ 4,17 „ 5,92%

Die Substanz löst sich in kalter 1-proz. Natronlauge oder heisser 10-proz. Sodalösung mit roter Farbe[1]). 0,1 g reine Substanz lösen sich in 8 cm³ kochendem Eisessig, doch zeigen die ausfallenden Krystalle dann den niedrigeren Smp. 230°.

Das Piperidinsalz des Di-toluolsulfamido-terephtalaldehyds entsteht, wenn man 15 g in 30 cm³ Alkohol suspendiert und mit 7 cm³ Piperidin (2,2 Mol) versetzt. Nach anfänglicher Lösung scheiden sich gelbliche Krystalle aus, die nach einigen Stunden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und bei Zimmertemperatur im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 14,7 g. Der Schmelzpunkt ist unscharf — bei etwa 110° Rotfärbung, bei 140° Zersetzung —, da das vermutlich vorliegende Di-piperidinsalz beim Erwärmen, anscheinend auch beim Umkrystallisieren aus Alkohol einen Teil des Piperidins verliert. Durch Ansäuern wird die freie Toluolsulfamidoverbindung zurückerhalten.

Dianil (XX). Löst man den Di-toluolsulfamido-terephtal-aldehyd in heissem Anilin, so krystallisiert das Dianil aus, das aus Anilin umkrystallisiert und mit Alkohol ausgekocht feine gelbe Nädelchen vom Smp. 297° (unter Zersetzung) bildet.

3,592 mg Subst. gaben 0,280 cm³ N_2 (15,5°, 746 mm)
$C_{34}H_{30}O_4N_4S_2$ Ber. N 8,99 Gef. N 8,97%

Kondensation des Toluolsulfo-Derivates (XXI) mit Acetessigester: 2,5-Di-(p-toluolsulfamido)-terephtalal-di-acetessigester (XXII).

5 g Sulfamid (XXI) werden mit 25 cm³ Acetessigester und 12 Tropfen (0,35 g) Piperidin verrührt und im Wasserbad erwärmt. In 4 Minuten ist bei etwa 70° Innentemperatur eine klare rote Lösung entstanden, worauf man erkalten lässt[2]). Die Lösung trübt sich sofort und scheidet Krystalle aus, die nach einigen Stunden oder besser am nächsten Tag abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und nochmals mit Alkohol ausgekocht werden. Ausbeute 6,6 g (90% der Theorie); bei 206° Verfärbung, bei 213—214° Schmelzen unter Zersetzung.

Die Substanz löst sich nur in hochsiedenden Medien wie Benzoesäure-ester, Acetessigester, Anisol, Acetophenon und Nitrobenzol, wobei Temperaturen über 170° vermieden werden. Zur Analyse wurde 1 g aus 12 cm³ Acetessigester von 155° umkrystallisiert, worauf man die Substanz nochmals aus der 10-fachen Menge Benzoesäure-äthylester von 170° umlöste. Die weissen Blättchen zeigen dann den Smp. 216—217° (Zersetzung; bei 210° Verfärbung).

4,779 mg Subst. gaben 10,195 mg CO_2 und 2,210 mg H_2O
7,081 mg Subst. gaben 0,254 cm³ N_2 (16°, 738 mm)
$C_{34}H_{36}O_{10}N_2S_2$ Ber. C 58,59 H 5,09 N 4,02%
Gef. „ 58,38 „ 5,18 „ 4,11%

Eine Probe wurde mit Anilin bis zur Lösung auf 100° erwärmt. Beim Erkalten schieden sich schwerlösliche Krystalle aus, die nach Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisieren aus viel heissem Xylol den Smp. 299—301° (Zersetzung) zeigten. Ihr Stick-

[1]) Vgl. ähnliche Löslichkeiten und Färbungen von andern Toluol-sulfamido-aldehyden, Frdl. **17**, 563.

[2]) Bisweilen tritt schon in der Wärme Krystallisation ein, unter Umständen sogar bevor die Substanz völlig gelöst ist.

stoffgehalt weist auf Eintritt von 4 Anilinresten hin, doch wurde die Substanz nicht näher untersucht. In der aufgestellten Summenformel ist Abspaltung von 2 H_2O und 2 C_2H_5OH angenommen.

$C_{54}H_{48}O_6N_6S_2$ Ber. N 8,94 Gef. N 8,93; 8,84%

2-Methyl-3-carbäthoxy-6-amino-chinolin-7-(methenyl-acetessigester) (XXIII) (einseitiges Ringschlussprodukt).

1,5 g des oben beschriebenen Kondensationsproduktes mit Acetessigester (XXII) werden bei Zimmertemperatur in 5 cm³ konz. Schwefelsäure derart eingetragen, dass die Selbsterwärmung nur zu einer Temperatur von etwa 27—32° (jedenfalls nicht über 40°) führt[1]). Die Substanz färbt sich zunächst rot und löst sich beim Rühren in etwa 10 Minuten mit dunkel gelbgrüner Farbe klar auf. Nach weiteren 10 Minuten[2]) giesst man auf 50 g Eis, wobei die Lösung gelb wird. Man neutralisiert durch Eintragen von pulverisierter Krystallsoda, wobei man stärkere Erwärmung vermeidet. Um die abgeschiedenen gelben Flocken besser filtrierbar zu machen, erwärmt man 1 Stunde auf dem Wasserbad auf 30°, worauf der Niederschlag abgesaugt wird. Nach Trocknen auf dem Wasserbad beträgt die Rohausbeute 0,75 g, Zersetzungspunkt ca. 200°. Zur Reinigung löst man in warmem Pyridin und filtriert von eventuellen Verunreinigungen ab. Es krystallisieren 0,5 g (63% der Theorie) gelbe Nadeln vom Smp. 219—220°, die zur Analyse dienten. Aus viel Alkohol erhält man lange Nadeln. Die Substanz ist frei von Schwefel.

3,221 mg Subst. gaben 7,686 mg CO_2 und 1,740 mg H_2O
3,359 mg Subst. gaben 0,219 cm³ N_2 (15°, 738 mm)
$C_{20}H_{22}O_5N_2$ Ber. C 64,83 H 5,99 N 7,56%
Gef. „ 65,08 „ 6,04 „ 7,50%

Pikrat: 50 mg dieser Substanz wurden durch Verrühren mit 2 cm³ 10-proz. Salzsäure gelöst, mit 2 cm³ Wasser verdünnt und mit 10 cm³ 1-proz. wässriger Pikrinsäure versetzt. Der dicke gelbe Pikratniederschlag (120 mg) zeigte nach Umkrystallisieren aus Eisessig, dann aus Essigester den Zersetzungspunkt 215—220° (bei 200° Sintern).

2-Methyl-3-carboxyl-6-amino-chinolin-7-(methenyl-acetessigsäure) (XXIV).

5 g des Acetessigester-Kondensationsproduktes (XXII) werden in 15 Minuten unter Eiskühlung in 20 cm³ konz. Schwefelsäure eingetragen und die nach 5 Minuten entstandene grünliche Lösung eine Stunde unter öfterem Rühren mit dem Thermometer ins Wasserbad gestellt, so dass die Innentemperatur nicht über 95° steigt. Es entwickeln sich nur wenige Gasbläschen. Nach Erkalten giesst man vorsichtig auf 200 g Eis und erwärmt dann die rötliche Lösung auf dem Wasserbad auf 30°, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird der Niederschlag abgesaugt[3]), Ausbeute 1,9 g vom Zersetzungspunkt ab 200°.

100 mg lösen sich in 3 cm³ warmer 10-proz. Natronlauge, worauf beim Erkalten 80 mg gelbliche glänzende Blättchen des Di-natriumsalzes ausfallen.

5,203 mg Subst. gaben 1,980 mg Na_2SO_4
$C_{16}H_{12}O_5N_2Na_2$ Ber. Na 12,86 Gef. Na 12,32%

Eine Probe der freien Säure (0,2 g) wurde in 5 cm³ 10-proz. Ammoniak unter Rühren gelöst, nach Filtration mit wenig Wasser verdünnt und mit Essigsäure gefällt. Das grünstichig gelbe Pulver zersetzte sich oberhalb 280° unter Dunkelfärbung.

3,610 mg Subst. gaben 0,298 cm³ N_2 (24,° 746 mm)
$C_{16}H_{14}O_5N_2$ Ber. N 8,92 Gef. N 9,29%

Der Rest der Substanz wurde zum folgenden Ringschluss verbraucht.

[1]) Ein Versuch bei 15° verlief ebenso.

[2]) Längeres Stehen (2 Stunden) schadet nicht.

[3]) Das Filtrat gab beim Neutralisieren mit Krystallsoda bei 50° 0,3 g einer unbrauchbaren Substanz.

2,6-Dimethyl-1,5-anthrazolin-3,7-dicarbonsäure (XXV).
(2,6-Dimethyl-lin.p-benzo-dipyridin-3,7-dicarbonsäure.)

5 g 2,5-Di-toluolsulfamido-terephtalal-di-acetessigester (XXII) werden in 20 cm³ konz. Schwefelsäure in etwa 10 Minuten derart eingetragen, dass die Temperatur nicht über 35—40° steigt. Aus der bräunlichen Lösung entweichen einige Gasbläschen. Man hängt das Reagensglas eine Stunde in ein kochendes Wasserbad, so dass die Innentemperatur 98—100° beträgt, und rührt oft um, wobei die Gasentwicklung lebhafter wird und nach 40 Minuten aufhört. Nach Erkalten giesst man auf 200 g Eis, wobei sich meist eine hellgelbe klare Lösung bildet. Man erwärmt auf dem Wasserbad bis auf 50°, wobei sich unfertige Produkte (offenbar das vorher genannte Präparat XXIV) abscheiden und abfiltriert werden.

Die gewünschte Substanz findet sich im klaren Filtrat. Man neutralisiert dieses bei etwa 50° annähernd mit ungefähr 100 g Krystallsoda, so dass die Acidität zwischen den Umschlagspunkten von Lackmus- und Kongopapier liegt (p_H etwa 4—5). Man lässt die voluminösen gelben Flocken über Nacht absitzen und kann sie dann auf einer breiten Nutsche nur langsam absaugen. Nach Waschen mit Alkohol und Trocknen auf dem Wasserbad erhält man 1,8 g gelbbraunes Pulver (ber. 2,15 g) vom Zersetzungspunkt zwischen 235—260°.

Die 1,8 g werden in eine Mischung von 3 cm³ Pyridin und 30 cm³ Wasser eingetragen und aufgekocht. Man lässt erkalten und säuert allmählich mit 3 cm³ Eisessig an, wobei ein gelbes Pulver ausfällt, das am andern Tag abgesaugt wird; Ausbeute 1,55 g oder 65% der Theorie. Zur Analyse wurde die Substanz nochmals aus Pyridin-Wasser-Eisessig umgefällt und auf dem Wasserbad getrocknet. Sie bräunt sich bei 280° und zersetzt sich unter Aufschäumen bei etwa 320°; sie ist schwefelfrei.

4,737 mg Subst. gaben 11,249 mg CO_2 und 1,738 mg H_2O
3,509 mg Subst. gaben 0,288 cm³ N_2 (17,5°, 746 mm)

$C_{16}H_{12}O_4N_2$ Ber. C 64,84 H 4,09 N 9,46%
Gef. „ 65,20 „ 4,37 „ 9,47%

Die Substanz ist unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in verdünnter Natronlauge, namentlich beim Erwärmen. Beim Erkalten krystallisieren gelbe Blättchen, offenbar das Natriumsalz. Aus viel kochendem Chinolin erhält man mikroskopische gelbe Nädelchen.

Die Substanz kann — abgesehen von diesem direkten und zweckmässigsten Wege — auch aus den beiden Vorprodukten (XXIII, XXIV) erhalten werden. Aus 2-Methyl-3-carboxyl-6-amino-chinolin-7-(methenyl-acetessigsäure) (XXIV) wird sie dargestellt, indem 1,9 g mit 20 cm³ konz. Schwefelsäure eine Stunde im Wasserbad auf 98° Innentemperatur erhitzt und wie vorher aufgearbeitet werden, worauf man nach Aufgiessen auf Eis und Erwärmen auf 50° [1]) bis zum p_H 4—5 annähernd neutralisiert und den Niederschlag (0,7 g) aus warmer verdünnter Natronlauge (5 cm³) mit Essigsäure umfällt. Das erhaltene Produkt (0,55 g) wurde als Benzo-dipicolin-dicarbonsäure (XXV) durch die Decarboxylierung zu Benzo-dipicolin (XXVI) nachgewiesen.

Die Darstellung aus 2-Methyl-3-carbäthoxy-6-amino-chinolin-7-(methenyl-acetessigester) (XXIII) verläuft analog, indem 1 g Substanz in 20 cm³ konz. Schwefelsäure bei 20—40° gelöst, eine Stunde auf 98—100° Innentemperatur erwärmt und wie vorher aufgearbeitet wurden; die Ausbeute betrug 0,35 g Substanz (XXV).

2,6-Dimethyl-1,5-anthrazolin (XXVI)
(lin.p-Benzo-di-picolin).

In einem 2,5 cm weiten Reagensglas erhitzt man 12 cm³ Chinolin mit 0,2 g Kupferpulver und 0,2 g Kupferchromit im Metallbad auf 215° Innentemperatur (Bad 220—225°). In fünf Minuten gibt man 1 g der Dicarbonsäure (XXV) portionsweise hinzu, wobei jeweils eine heftige Kohlendioxydentwicklung eintritt, die insgesamt etwa 15—20 Minuten anhält.

[1]) Hierbei scheidet sich nichts aus, da bei diesem Versuch die Umwandlung in das Endprodukt (XXV) stets vollständig ist.

Die Innentemperatur darf keinesfalls über 230° steigen. Man saugt die Katalysatoren noch warm ab, versetzt das Filtrat mit 100 cm³ heissem Wasser und destilliert das Chinolin mit Wasserdampf in 30—40 Minuten ab. Die im Destillationskolben verbleibende Flüssigkeit ist klar und grünstichig gelb und wird von harzigen Anteilen, die an der Kolbenwand kleben, durch Dekantieren oder Filtrieren befreit.

Die Flüssigkeit scheidet über Nacht im Eisschrank hell-gelbliche Krystalle aus, die je nach den Bedingungen aus kurzen breiten Nadeln oder aus sehr langen dünnen Nadeln bestehen. Ausbeute 0,2 g oder ca. 30% der Theorie. Das Rohprodukt schmilzt meist bei 233—234°; zum Umkrystallisieren braucht man etwa die 15-fache Menge Alkohol und erhält je nach der Konzentration Blättchen oder Nadeln. Vorteilhafter ist das Lösen in der 20-fachen Menge heissen Alkohols und Zusatz des 5-fachen Volums heissen Wassers. Bei langsamem Erkalten entstehen meist bis zu 3 cm lange dünne Nadeln.

Die Blättchen bleiben an der Luft glänzend; die Nadeln verwittern beim Aufbewahren, schneller natürlich auf dem Wasserbad, indem sie matt werden, ohne zu zerfallen. Verschiedene frisch krystallisierte Präparate erwiesen sich als Hydrate. In einem Fall wurden 6 Mol, in einem andern 2½ Mol Krystallwasser gefunden. Die Substanz scheint je nach den Krystallisationsbedingungen verschiedene Hydrate zu bilden, doch ist die genaue Wasserbestimmung schwierig, weil schon beim Entfernen des anhaftenden Wassers die Verwitterung beginnt.

Der Schmelzpunkt der langen Nadeln (aus Alkohol) liegt bei 238—239° (Zers.). Die feste Substanz fluoresziert blau unter der Quarzlampe; viel stärker ist die violette Fluoreszenz ihrer Lösungen.

Zahlreiche Decarboxylierungen wurden auch nach einem trockenen Verfahren ausgeführt, indem 0,3 g Dicarbonsäure mit 2 g Kupferpulver und 4 g Bariumoxyd innig verrieben im Vakuumsublimationsapparat bei 11 mm Druck im Graphitbad erhitzt wurden. Bei 120—180° pflegte ein leichtes Spritzen des Pulvers einzutreten. Nach Eingehen in ein auf 180° erhitztes Metallbad steigerte man die Temperatur auf 240—250°, wobei in einer Stunde ein Sublimat entstand, das von etwas anorganischer Substanz durch Lösen in 2 cm³ heissem Alkohol befreit wurde. Durch Zusatz von 10 cm³ Wasser trat langsame Krystallisation ein, doch war die Ausbeute nach diesem Verfahren etwas geringer (50 mg).

3,145; 3,513 mg Subst. gaben 9,320; 10,420 mg CO_2 und 1,655; 1,900 mg H_2O
3,261 mg Subst. gaben 0,400 cm³ N_2 (20°, 741 mm)

$C_{14}H_{12}N_2$	Ber. C 80,76	H 5,76	N 13,46%
	Gef. „ 80,82; 80,80	„ 5,89; 6,01	„ 13,48%

Das Dimethyl-anthrazolin löst sich in kalter verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure; es wird aus dieser Lösung nicht durch Natriumacetat, wohl aber durch Sodalösung wieder in Nadeln ausgefällt. Mit alkoholischer Oxalsäure entsteht ein krystallisiertes Oxalat, auch das Perchlorat und das Chromat krystallisieren gut; letzteres ist in heissem Wasser löslich und bildet beim Erkalten farnkrautartige orangegelbe Krystalle.

Das in alkoholischer Lösung dargestellte Pikrat bildet gelbe Nädelchen von wenig charakteristischem Zersetzungspunkt: bei 250° Verfärbung, bei etwa 263° Zersetzung. Es ist äusserst schwer löslich.

2,619 mg Subst. gaben 0,384 cm³ N_2 (13°, 741 mm)
$C_{26}H_{18}O_{14}N_8$ Ber. N 16,82 Gef. N 17,06%

Dibenzal-Derivat (XXVII). 50 mg Dimethyl-anthrazolin (XXVI) werden mit 5 Tropfen reinem Benzaldehyd und 4 Tropfen Piperidin im Bad auf 150° Innentemperatur erhitzt, wobei sich nach 10 Minuten Krystalle bilden. Nachdem man insgesamt 20 Minuten bei dieser Temperatur gehalten hat, lässt man erkalten, versetzt mit 3 cm³ Alkohol und saugt die glitzernden Krystalle ab; Ausbeute 40 mg. Nach Umkrystallisieren aus 6 cm³ Chloroform liegt der Schmelzpunkt der kanariengelben Nädelchen bei 267°. In Alkohol ist die Substanz schwer löslich. Die Lösungen zeigen am Tageslicht blaue Fluoreszenz. Das feste Präparat leuchtet unter der Quarzlampe intensiv gelbgrün.

4,397; 4,963 mg Subst. gaben 0,288; 0,323 cm³ N_2 (22°, 740 mm)
$C_{28}H_{20}N_2$ Ber. N 7,28 Gef. N 7,38; 7,33%

Di-(p-dimethylamino-benzal)-derivat (XXVIII). 20 mg Dimethyl-anthrazolin (XXVI) wurden mit 60 mg p-Dimethylamino-benzaldehyd und 3 Tropfen Piperidin eine Stunde auf 120—130° erhitzt. Das entstandene rote Krystallpulver wurde zweimal mit Alkohol ausgekocht und dann aus kochendem Anisol umkrystallisiert. Rote Kryställchen, die bei etwa 340° verkohlen, ohne zu schmelzen; unter der Quarzlampe leuchten sie rot auf.

2,800 mg Subst. gaben 8,405 mg CO_2 und 1,805 mg H_2O
3,093 mg Subst. gaben 0,321 cm³ N_2 (17,5°, 748 mm)
$C_{32}H_{30}N_4$ Ber. C 81,65 H 6,43 N 11,92%
Gef. „ 81,87 „ 7,16 „ 12,01%

2,6-Diphenyl-1,5-anthrazolin (XXIX)
(2,6-Diphenyl-lin.p-benzo-dipyridin).

0,5 g Sulfamid (XXI) wurden mit 5 cm³ Acetophenon erwärmt. Bei 150° trat Lösung ein, bei 190° entweichen kleine Bläschen aus der dunkelbraunen Flüssigkeit. Man hielt die Temperatur 1½ Stunden bei 190—197° und liess dann 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Die abgeschiedenen Blättchen wurden mit Alkohol gewaschen, Ausbeute 0,1 g. Die Substanz löst sich leicht in kochendem Nitrobenzol, wurde aber zur Analyse aus der 150-fachen Menge Eisessig umkrystallisiert. Olivstichig gelbe Blättchen vom Smp. 284—285°.

3,555 mg Subst. gaben 11,255 mg CO_2 und 1,600 mg H_2O
5,097 mg Subst. gaben 0,368 cm³ N_2 (17°, 734 mm)
$C_{24}H_{16}N_2$ Ber. C 86,91 H 4,86 N 8,43%
Gef. „ 86,46 „ 5,17 „ 8,21%

Die Eisessiglösung der Substanz gibt mit Pikrinsäure ein orangefarbenes Pikrat vom Smp. 283°, das mit dem gleich schmelzenden Ausgangsmaterial bei der Mischprobe eine Schmelzpunktserniedrigung gibt.

Curriculum vitae.

Ich, Fritz Brandt aus Le Locle und La Chaux-du-Milieu, wurde als Sohn des Adrien Brandt, Industrieller in Lausanne, und seiner Gattin Helene Brandt, geb. Jonquière, am 9. März 1914 in Nidau geboren.

Ich besuchte folgende Schulen: die Primarschule in Biel, die „Ecole Nouvelle" in Chailly-sur-Lausanne und das Institut Landolf in Heiden und habe das Eidg. Maturitätsexamen im Jahre 1932 in Genf bestanden.

Im Verlaufe meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten:

An der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich: E. Baur, Ch. Clerc, R. Eder, H. E. Fierz, G. Fonjallaz, H. Guyer, W. von Gonzenbach, H. Hopf, W. Kummer, W. Martin, K. Meyer, C. Mülly, P. Niggli, D. Polya, T. Reichstein, L. Ruzicka, J. von Salis, P. Scherrer, W. D. Treadwell, E. Waser, G. Wiegner, H. Winterstein und H. Zurleder.

An der Universität Basel: H. Erlenmeyer, P. Huber, W. Kuhn, M. Reinhard, P. Ruggli und H. Rupe.

Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli führte ich die vorliegende Arbeit aus.

Es ist mir ein Bedürfnis, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Ruggli, für die von ihm empfangene Hilfe und Anregung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.